



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>A61K 7/02</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/57844</b>  (43) Date de publication internationale: 5 octobre 2000 (05.10.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00705 (22) Date de dépôt international: 21 mars 2000 (21.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/04046                      31 mars 1999 (31.03.99)                      FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): JAGER-LEZER, Nathalie [FR/FR]; 11, boulevard du Maréchal Joffre, F-92340 Bourg la Reine (FR). LORANT, Raluca [FR/FR]; 35, rue des Eglantiers, F-94320 Thiais (FR). (74) Mandataire: RASSON, Catherine; L'Oréal - D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, CN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COMPOSITION CONTAINING AN UNSTABLE ACTIVE AGENT IN AN OXIDIZING MEDIUM AND USES THEREOF, ESPECIALLY COSMETIC USES (54) Titre: COMPOSITION CONTENANT UN ACTIF INSTABLE EN MILIEU OXYDANT, ET SES UTILISATIONS NOTAMMENT COSMETIQUES (57) Abstract <p>The invention relates to a composition containing, in a physiologically acceptable medium, an unstable active agent in an oxidizing medium and an oil phase comprising cross-linked elastomer solid organopolysiloxane particles consisting of at least one oxyalkylene group and oxyethylene in particular. The unstable active agent in an oxidizing medium is stabilized in the inventive composition. The invention also relates to the use of cross-linked elastomer solid organopolysiloxane particles having an oxyalkylene group for the stabilization of an unstable active agent in an oxidizing medium. The unstable active agent can be vitamin C, vitamin A and/or carotenoids. The composition can be anhydrous or take the form of an emulsion. It is particularly suitable for use in cosmetics. It is soft and fresh when applied, spreads easily, is not sticky and does not make the skin or lips dry.</p> (57) Abrégé <p>L'invention se rapporte à une composition contenant dans un milieu physiologiquement acceptable, un actif instable en milieu oxydant, et une phase huileuse comprenant des particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné et notamment oxyéthyléné. L'actif instable en milieu oxydant est stabilisé dans la composition de l'invention. L'invention se rapporte encore à l'utilisation des particules d'un organopolysiloxane élastomère solide réticulé à groupement oxyalkyléné, pour la stabilisation d'un actif instable en milieu oxydant. L'actif instable peut être notamment la vitamine C, la vitamine A et/ou les caroténoïdes. La composition peut être anhydre ou se présenter sous forme d'une émulsion. Elle est utilisable notamment dans le domaine cosmétique. Elle est douce et fraîche à l'application, s'étale facilement, est non-collante et n'est pas desséchante pour la peau et les lèvres.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**Composition contenant un actif instable en milieu oxydant,  
et ses utilisations notamment cosmétiques**

L'invention se rapporte à une composition contenant un actif instable en milieu oxydant, stabilisé, à l'utilisation de la dite composition notamment dans le domaine cosmétique, et à un procédé de traitement de la peau humaine à l'aide d'une telle composition.

L'invention se rapporte encore à l'utilisation d'un organopolysiloxane élastomère réticulé à groupement oxyalkyléné, en vue de stabiliser un actif instable en milieu oxydant.

Il est connu d'introduire dans les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques des actifs en vue d'apporter des traitements spécifiques à la peau et/ou aux cheveux, par exemple pour nettoyer la peau, pour lutter contre le dessèchement, le vieillissement ou la pigmentation de la peau, pour traiter l'acné ou certains désordres de la peau (eczéma, psoriasis), pour combattre les surcharges pondérales, pour favoriser la restructuration de la peau ou son renouvellement cellulaire, pour traiter la séborrhée des cheveux.

Par exemple, on cherche depuis longtemps à formuler l'acide ascorbique (ou vitamine C) et le rétinol (vitamine A) dans les domaines cosmétique et dermatologique, sous différentes formes galéniques, du fait de leurs nombreuses propriétés bénéfiques. En particulier, l'acide ascorbique stimule la synthèse du tissu conjonctif et notamment du collagène, renforce les défenses du tissu cutané contre les agressions extérieures telles que les rayonnements ultraviolets et la pollution, compense la déficience en vitamine E de la peau, dépigmente la peau et possède une fonction anti-radicaux libres. Du fait de ses propriétés, l'acide ascorbique est efficace pour nettoyer la peau et également pour lutter contre les signes du vieillissement de la peau, par exemple pour améliorer l'éclat du teint et estomper les ridules et/ou rides de la peau.

Par ailleurs, les effets du rétinol sur la différenciation cellulaire permettent d'envisager, entre autres, son utilisation pour lutter efficacement contre l'apparition des rides et ridules, contre la sécheresse cutanée, la rugosité et/ou la rigidité de la peau. Une application répétée de compositions cosmétiques contenant du rétinol permet, entre autre, d'effacer les rides, de lisser la peau, de réparer les petites déchirures de l'épiderme.

Malheureusement, ces actifs sont instables en milieu oxydant et donc très sensibles à certains paramètres de l'environnement comme par exemple la lumière, l'oxygène et l'eau. Il s'ensuit donc une dégradation rapide de ces actifs lorsqu'ils sont en contact avec notamment un de ces paramètres, ce qui va à l'encontre de l'efficacité recherchée.

Dans l'état de la technique ce problème a été diversement traité. Ainsi, pour diminuer ou retarder la dégradation de l'acide ascorbique en solution, le document US-A-5,140,043 préconise de le stabiliser en l'introduisant dans des solutions hydroalcooliques, formées d'au moins 80 % d'eau et ayant un pH inférieur à 3,5. En raison de la forte acidité de ces solutions, leur utilisation dans le domaine cosmétique est difficilement envisageable. En effet, une application répétée de ces solutions peut perturber l'équilibre de la peau et en particulier irriter, voire brûler la peau.

D'autres modes de stabilisation de l'acide ascorbique ont été envisagés notamment par enrobage (technique décrite dans le document FR-A-1600826) ou par granulation de l'acide ascorbique (technique illustrée dans le document JP-A-53-127819, pour l'agro-alimentaire). Mais ces techniques sont d'une part coûteuses et peuvent d'autre part altérer l'acide ascorbique, par exemple lors d'un chauffage, et/ou conduire à des compositions peu cosmétiques, comme c'est le cas des granulés.

En outre, le document US-A-5,853,741 décrit la stabilisation de l'acide ascorbique par des silicones élastomères non-émulsifiants connus sous les références

commerciales Gransils de la société Grand Industrie. L'inconvénient de ces produits est d'apporter un effet huileux, gras, sans effet frais, ce qui ne permet pas ou difficilement leur utilisation en milieu chaud et humide et/ou par les utilisateurs à peaux grasses. De plus ces polymères sont totalement hydrofuges et difficilement incorporables en phase aqueuse. Du fait de leur forte incompatibilité avec l'eau et en particulier avec la sueur, cette dernière n'est pas absorbée par ces polymères et a même tendance à « perler » à la surface de la peau, lorsque celle-ci transpire.

- 10 La stabilisation du rétinol a aussi fait l'objet de nombreuses recherches. Ainsi, le document WO-A-93/00085 décrit des émulsions E/H comprenant du rétinol et un système stabilisant constitué d'un agent chélatant et un anti-oxydant. On connaît aussi par le document EP-A-209509 l'utilisation de certains composés polyaminés comme anti-oxydants. Toutefois, aucun des composés de l'art antérieur ne permet d'obtenir une stabilisation satisfaisante du rétinol.

- Il subsiste donc le besoin d'une composition utilisable notamment dans le domaine cosmétique, dans laquelle un actif instable en milieu oxydant soit stabilisé, qui soit confortable lors de l'application et qui ne provoque aucune
- 20 irritation de la peau après application.

La demanderesse a maintenant trouvé une composition surmontant les inconvénients de l'art antérieur.

La présente invention a pour objet une composition contenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un actif instable en milieu oxydant et une phase huileuse comprenant des particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné, la dite composition n'étant pas une émulsion triple H/E/H ou E/H/E.

30

Grâce à la présence des particules d'organopolysiloxane élastomère à groupement oxyalkyléné dans la composition de l'invention, les actifs instables en

milieu oxydant, tels que l'acide ascorbique et le rétinol, présentent une meilleure stabilité, et donc une meilleure efficacité que dans une composition n'en contenant pas.

Aussi, l'invention se rapporte à l'utilisation de particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné, pour la stabilisation d'un actif instable en milieu oxydant.

On entend par milieu physiologiquement acceptable dans la composition de l'invention, un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau (y compris l'intérieur des paupières) ou les lèvres d'êtres humains.

Par « solide élastomère » on entend un matériau souple, déformable ayant des propriétés viscoélastiques et notamment la consistance d'une éponge ou d'une sphère souple. Son module d'élasticité est tel que ce matériau résiste à la déformation et possède une capacité limitée à l'extension et à la contraction. Ce matériau est capable de retrouver sa forme originelle suite à un étirement. Cet élastomère est formé de chaînes polymériques de haut poids moléculaire dont la mobilité est limitée par un réseau uniforme de points de réticulation.

20

Les organopolysiloxanes de la composition de l'invention contiennent un ou plusieurs groupements oxyalkylénés et en particulier oxyéthylénés (OE), par exemple de 1 à 40 motifs oxyalkylénés, de préférence de 1 à 20 et mieux de 10 à 20 motifs oxyalkylénés, pouvant former des chaînes polyoxyalkylènes et notamment polyoxyéthylènes. Ces groupements peuvent être pendants, en bout de chaîne ou destinés à lier deux parties de la structure siliconée. Les atomes de silicium portant ces groupements sont avantageusement au nombre d'environ 1 à 10 et mieux de 1 à 6.

30 Bien que l'invention concerne plus spécialement les organopolysiloxanes à groupement(s) oxyéthyléné(s) (à savoir les groupements ne comportant que des groupements oxyéthylénés comme groupements oxyalkylénés), elle peut aussi

concerner les organopolysiloxanes à groupement(s) oxypropyléné(s), c'est-à-dire ne comportant que des groupements oxypropylénés comme groupements oxyalkylénés. Les organopolysiloxanes peuvent aussi comporter à la fois un ou plusieurs groupement(s) oxyéthyléné(s), 1 à 20 (OE) par exemple, et un ou plusieurs groupement(s) oxypropyléné(s) (OP), 0 à 20 par exemple ; ces organopolysiloxanes sont appelés aussi des organopolysiloxanes à groupement(s) alkyléthoxy-propyléné(s). De préférence, le nombre de groupements oxyéthylénés est supérieur au nombre de groupements oxypropylénés.

10

Par ailleurs, la structure siliconée formant le squelette polymérique de l'organopolysiloxane à groupement(s) oxyalkyléné(s) est avantageusement une structure polydiméthylsiloxane (PDMS) dont éventuellement une partie des groupes méthyle est substituée par des groupements alkyle en C<sub>2</sub> à C<sub>30</sub> et de préférence en C<sub>8</sub> à C<sub>24</sub>, et mieux de C<sub>10</sub> à C<sub>20</sub> ou phényle, soit en bout de chaîne soit pendants.

20

Par ailleurs, l'organopolysiloxane à groupement(s) oxyalkyléné(s) peut comporter un ou plusieurs squelette(s) siliconé(s) relié(s) entre eux par un ou plusieurs groupements oxyalkylénés et de préférence oxyéthylénés tels que définis précédemment ou par un ou plusieurs groupements alkylénés, le nombre de groupement alkyléné allant de 1 à 20 et de préférence de 1 à 10. De préférence, il comporte au moins deux squelettes polymériques liés entre eux. Avantageusement, le ou les squelettes siliconés des organopolysiloxanes de la composition selon l'invention comportent de 26 à 80 atomes de silicium.

30

Les organopolysiloxanes élastomères de la composition de l'invention présentent un remarquable pouvoir d'épaississement d'une phase huileuse et d'émulsification d'une phase huileuse dans une phase aqueuse et vice versa ; ils gonflent dans la phase huileuse. Ils ne sont pas desséchants pour la peau et apportent de bonnes propriétés cosmétiques, notamment de douceur, de fraîcheur et de matité. Ces élastomères conduisent à des compositions confortables à l'application, de bon

étalement, douces et non collantes au toucher. Ces propriétés cosmétiques sont dues, d'une part à la texture des organopolysiloxanes et, d'autre part à leurs propriétés comparables à celles de microéponges piégeant les milieux huileux et en particulier ceux de la composition et ceux sécrétés par la peau.

Les organopolysiloxanes élastomères utilisés dans la composition conforme à l'invention sont partiellement ou totalement réticulés et de structure tridimensionnelle. Inclus dans une phase huileuse, ils se transforment, selon le taux de phase huileuse utilisé, d'un produit d'aspect spongieux lorsqu'ils sont  
10 utilisés en présence de faibles teneurs en phase huileuse en un gel homogène, en présence de quantités de phase huileuse plus élevées. La gélification de la phase huileuse par ces élastomères peut être totale ou partielle.

Les élastomères de l'invention se présentent sous forme de poudre ou de gel contenant un organopolysiloxane élastomère de structure tridimensionnelle dispersé dans une phase huileuse. Cette phase huileuse, appelée encore phase grasse liquide, peut comprendre tout corps non aqueux ou mélange de corps non aqueux, liquide à température ambiante (25°C) et à la pression atmosphérique (760 mm de Hg).

20

Les organopolysiloxanes élastomères utilisés selon l'invention peuvent être choisis parmi les polymères réticulés obtenus par réaction d'addition et de réticulation en milieu non aqueux, en présence d'un catalyseur notamment du type platine, d'au moins :

- (a) un premier organopolysiloxane (i) ayant au moins deux groupes vinyliques en position  $\alpha$ - $\omega$  de la chaîne siliconée ; et
- (b) un second organopolysiloxane (ii) ayant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium par molécule et au moins un groupement oxyalkyléné notamment oxyéthyléné.

30

En particulier, l'organopolysiloxane (i) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) et est plus spécifiquement un  $\alpha$ - $\omega$ -diméthylvinyl polydiméthylsiloxane.



L'organopolysiloxane (ii) est choisi notamment parmi les polydiméthylsiloxanes comportant un ou plusieurs atome(s) d'hydrogène lié chacun à un atome de silicium, et un ou plusieurs groupements oxyéthylénés et éventuellement un ou plusieurs groupements oxypropylénés, liés à un atome de silicium via un radical alkylène ayant de 1 à 22 atomes de carbone.

Eventuellement les chaînes silicones des premiers et seconds organopolysiloxanes (i) et (ii) comportent des chaînes pendantes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et/ou des chaînes aryle.

10

Les organopolysiloxanes élastomères de la composition selon l'invention se présentent avantageusement dans une phase huileuse avec laquelle il constitue un gel anhydre. Ce gel peut être notamment obtenu comme suit :

- (a) mélange du premier organopolysiloxane (i) et du second organopolysiloxane (ii) ;
- (b) ajout de la phase huileuse au mélange de l'étape (a) ; et
- (c) polymérisation du premier organopolysiloxane (i) et du second organopolysiloxane (ii) en phase huileuse en présence d'un catalyseur de platine.

20 La phase huileuse utilisée lors de la fabrication du gel anhydre contient une ou plusieurs huiles liquides à températures ambiante (25°C) choisies parmi les huiles hydrocarbonées (c'est-à-dire ne comportant que des carbones et des hydrogènes) et/ou les huiles de silicone. Avantageusement, la phase huileuse est une phase liquide siliconée, contenant une ou plusieurs huiles choisies parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) à chaîne linéaire ou cyclique, liquides à température ambiante comportant éventuellement une chaîne alkyle ou aryle pendante ou en bout de chaîne, la chaîne alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

30 Les organopolysiloxanes de l'invention sont en particulier obtenus selon le mode opératoire des exemples 3, 4 et 8 du document US-A-5,412,004 et des exemples du document US-A-5,811,487.

Les organopolysiloxanes de la composition de l'invention sont par exemple celui commercialisé sous la référence KSG 21 par la société Shin Etsu ou le produit de l'exemple 3 (exemple de synthèse) du brevet US-A-5,412,004.

Le KSG 21 se présente sous forme d'un gel pâteux comprenant environ 28 % d'organopolysiloxane et 72 % d'huile de silicone (PDMS) ayant une viscosité de 6 cSt (soit  $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

- 10 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on utilise le produit de l'exemple 3 (exemple de synthèse) du brevet US-A-5,412,004. Ce produit se présente sous la forme d'un gel pâteux contenant environ 33 % en poids d'organopolysiloxane réticulé à groupement(s) oxyéthyléné(s) et environ 67 % de PDMS 6 cSt (soit  $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ). L'organopolysiloxane contient environ 18 % d'oxyde d'éthylène en poids par rapport au poids total du polymère.

- 20 Le gel élastomère utilisé dans la composition de l'invention a un comportement rhéologique plastique, présentant une viscosité sous faible cisaillement voisin de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ou  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , allant de  $2 \cdot 10^6$  Poises à  $4 \cdot 10^6$  Poises ( $2 \cdot 10^5 \text{ Pa.s}$  à  $4 \cdot 10^5 \text{ Pa.s}$ ), et une viscosité dynamique de 15 à 50 Poises (1,5 à 5 Pa.s) pour une vitesse de cisaillement de  $200 \text{ s}^{-1}$  à  $t_{10 \text{ minutes}}$ , mesurée avec un rhéomètre à contrainte imposée, RS 75 (Haake) à 25°C en géométrie cône/plan ; caractéristique du cône : 20 mm de diamètre, 1° d'angle et 40  $\mu\text{m}$  de gap. Cet organopolysiloxane a, en outre, un comportement viscoélastique avec un caractère élastique dominant aux faibles valeurs de la contrainte de cisaillement, défini comme suit :  $800 \text{ Pa} < G^*_{\text{plateau}} < 2.500 \text{ Pa}$  avec  $\delta_{\text{plateau}}$  voisin de 10°,  $G^*_{\text{plateau}}$  représentant le module de rigidité (ou module complexe) c'est-à-dire la consistance, et étant mesuré à 1 Hz, et  $\delta_{\text{plateau}}$  représentant l'élasticité (ou angle de perte). Il présente un point éclair d'environ 170°C à la pression atmosphérique.

Pour le produit de l'exemple 3 (exemple de synthèse) du document US-A-5,412,004, la viscosité dynamique, dans les conditions indiquées ci-dessus, est de 45 Poises (4,5 Pa.s).

De façon préférentielle, le gel d'organopolysiloxane élastomère utilisé dans la composition de l'invention est présent dans la composition en une teneur allant de 0,5 à 99 % en poids, et mieux de 3 à 75 % en poids par rapport au poids total de la composition, ce qui correspond à un taux d'organopolysiloxane élastomère en matière active de 0,1 à 33 % en poids et mieux de 1 à 25 % en poids par rapport  
10 au poids total de la composition.

En particulier, les particules d'organopolysiloxane élastomère (en matière active) ont une taille allant de 0,1 à 500  $\mu\text{m}$ , de préférence de 3 à 200  $\mu\text{m}$  et mieux de 3 à 50  $\mu\text{m}$ . Ces particules peuvent être sphériques, plates ou amorphes avec, de préférence, une forme sphérique.

L'organopolysiloxane élastomère de l'invention est en particulier un tensioactif de HLB (Balance Hydrophile Lipophile) d'environ 2,5. Il est donc adapté à la fabrication d'émulsions eau-dans-huile. Il peut également permettre, en  
20 association avec un autre tensioactif approprié, la préparation d'émulsions huile-dans-eau.

A ce gel d'organopolysiloxane élastomère peut être associée une phase huileuse additionnelle qui peut comprendre des corps gras liquides à la température ambiante, des cires ou des gommes solides à température ambiante, des corps gras pâteux, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique et leurs mélanges.

La phase huileuse additionnelle peut être de toute nature et contenir des produits  
30 fluides à température ambiante comme les huiles de silicone, fluorées, fluorosiliconées, hydrocarbonées éventuellement partiellement siliconées. Ces huiles peuvent être volatiles à température ambiante et à la pression

atmosphérique. Par huile volatile, on entend en particulier une huile susceptible de s'évaporer, en moins d'une heure, au contact de la peau ou des lèvres, ayant notamment une pression vapeur non nulle, en particulier allant de  $10^{-3}$  à 300 mm de Hg (à température ambiante et pression atmosphérique) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg.

La quantité de corps gras dans la composition de l'invention peut aller de 1 à 80 % en poids, de préférence de 1 à 50 % et mieux de 1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10

Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer notamment :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;
- 20 - les huiles de formule  $R^1COOR^2$  dans laquelle  $R^1$  représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et  $R^2$  représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 20 atomes de carbone comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine volatiles ou non et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ;
- les éthers de synthèse de formule  $R^3OR^4$  dans laquelle  $R^3$  est un radical alkyle en  $C_3$  à  $C_{19}$  et  $R^4$  un radical alkyle en  $C_3$  à  $C_{20}$  ;
- 30 - des alcools gras comme l'octyldodécanol ou l'alcool oléique ;
- les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme les perfluoropolyesters ;

- les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, les phényldiméthicones, les phényl-triméthicones et les polyméthylphénylsiloxanes, les alkylpolydiméthylsiloxanes avec une chaîne alkyle en C<sub>2</sub> à C<sub>20</sub>.
- leurs mélanges.

Le gel d'organopolysiloxane à groupement(s) oxyéthyléné(s) permet de structurer ces huiles sous forme d'une texture originale type « flan », exempte de gélifiant huileux qui entraverait le toucher doux/soyeux et agréable de la composition.

10

La composition de l'invention permet de stabiliser tout actif instable en milieu oxydant, et on peut citer notamment comme actifs instables en milieu oxydant, les vitamines et notamment l'acide ascorbique (vitamine C) et ses dérivés, notamment ses dérivés glycosylés et phosphatés, et ses esters comme l'acétate, le palmitate et le propionate d'ascorbyle, le rétinol (vitamine A) et ses dérivés, notamment ses esters comme l'acétate, le palmitate et le propionate de rétinol ; l'urée ; la rutine ; les enzymes telles que la lipase, la protéase, la phospholipase et les cellulases ; les extraits naturels tels que le thé vert, l'extrait de mélisse, l'extrait de thym, les oligomères procyanidoliques (OPC) tels que l'OPC d'aubépine, l'OPC de pin et l'OPC de raisin ; certains acides tels que l'acide kojique, l'acide caféique, l'acide rétinoïque et ses dérivés, l'acide benzène 1,4-di-  
20 (3-méthylidène 10-camphosulfonique) ; les caroténoïdes tels que les carotènes comme par exemple les  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -carotènes, le  $\beta,\phi$ -carotène, le  $\xi$ -carotène, le  $\beta,\lambda$ -carotène, le lycopène ( $\psi,\psi$ -carotène) ; les acides gras polyinsaturés tels que l'acide gamma-linolénique, et leurs mélanges.

Il peut s'agir également de tous les composés naturels ou synthétiques pouvant contenir les actifs indiqués ci-dessus, en particulier les extraits végétaux, et plus spécialement les extraits de fruits.

30

La composition de l'invention est particulièrement intéressante pour stabiliser les vitamines, notamment la vitamine C et la vitamine A, et les caroténoïdes, notamment le lycopène.

La quantité d'actif instable en milieu oxydant dans la composition selon l'invention dépend du type d'actif utilisé et du but recherché. De manière générale, le ou les actifs peuvent être utilisés dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0,01 à 20 % en poids, de préférence de 0,04 à 15 %, et mieux de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10

Selon le caractère hydrophile ou lipophile des actifs utilisés, ceux-ci sont introduits dans la phase huileuse de la composition ou dans une phase aqueuse ajoutée à la composition. Cette dernière peut donc se présenter sous forme d'un produit anhydre ou sous forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou d'une émulsion multiple autre qu'une E/H/E ou H/E/H. On entend ici par "émulsion" aussi bien des dispersions sans émulsionnants que des dispersions comportant des émulsionnants ou encore des dispersions stabilisées par des particules solides ou par des sphérules lipidiques de type ionique ou non ionique. Ainsi, le rétinol qui est lipophile peut être introduit dans une composition

20 totalement anhydre tandis que l'acide ascorbique qui est hydrophile est de préférence introduit dans la phase aqueuse d'une émulsion.

Par ailleurs, la composition de l'invention peut être plus ou moins fluide et avoir l'aspect d'une lotion, d'un gel, d'une crème, d'un produit coulé et même se présenter sous forme d'aérosol.

Quand la composition selon l'invention est anhydre, la phase huileuse, en incluant la quantité du ou des organopolysiloxanes élastomères, est présente en une concentration allant de 80 à 99,95 % et de préférence de 90 à 99,9 % du poids

30

total de la composition.

Dans les compositions de l'invention sous forme d'émulsion, la phase aqueuse de la composition est présente en une concentration allant de 1 à 75 %, de préférence 20 à 70 % et mieux de 40 à 70 % du poids total de la composition, et la phase huileuse en incluant la quantité du ou des organopolysiloxanes élastomères, est présente en une concentration allant de 25 à 99 %, de préférence de 30 à 80 % et mieux de 30 à 60 % du poids total de la composition.

Avantageusement, quand la composition de l'invention est une émulsion E/H, elle est exempte de tensioactif autre que l'organopolysiloxane élastomère utilisé selon l'invention. Toutefois, elle peut éventuellement contenir un tensioactif de préférence siliconé, tel que par exemple les mélanges diméthicone copolyol/cyclométhicone (10/90), vendus sous les dénominations « DC-3225 C » et « DC-5225C » par la société Dow Corning.

Quand elle est sous forme d'émulsion H/E, la composition de l'invention contient de préférence au moins un autre émulsionnant. Comme émulsionnant des émulsions H/E, on peut citer par exemple le polydiméthyl méthylsiloxane oxyéthyléné (diméthicone copolyol) vendu sous la dénomination "DC2-5695" par la société DOW CORNING.

Le ou les émulsionnants peuvent être présents dans la composition selon l'invention, en une concentration qui peut varier dans une large mesure. Ainsi, cette concentration peut aller par exemple de 0,1 à 20 %, et de préférence de 1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Pour augmenter encore la stabilité des actifs instables en milieu oxydant, la composition de l'invention peut comprendre aussi de manière avantageuse au moins un composé choisi parmi les agents séquestrant les métaux, les métabisulfites et les polyols.

L'agent séquestrant les métaux peut être notamment un dérivé d'acide phosphonique. Comme dérivés d'acide phosphonique utilisables dans la

composition de l'invention, on peut citer en particulier l'acide éthylènediamine tétra(méthylène phosphonique), l'acide hexaméthylènediamine tétra(méthylène phosphonique), l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique), et leurs sels et notamment leur sels de sodium comme le sel pentasodique de l'acide éthylènediamine tétra(méthylène phosphonique). De manière avantageuse, on utilise l'acide éthylènediamine tétra(méthylène phosphonique), notamment vendu par la Société MONSANTO sous la dénomination Dequest 2041 et le sel pentasodique de cet acide, vendu sous la dénomination Dequest 2046 par la Société MONSANTO.

10

Lorsqu'il est présent, l'agent séquestrant est en une concentration allant en général de 0,05 à 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Le métabisulfite peut être un sel alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium de l'acide anhydrosulfureux. On utilise de préférence le métabisulfite de sodium ou de potassium. Lorsqu'il est présent, le métabisulfite est en une concentration allant en général de 0,005 à 5 % et, de préférence, de 0,05 à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 20 Les polyols éventuellement présents dans la composition de l'invention peuvent, par exemple, être choisis parmi la glycérine, les glycols tels que le propylène glycol et le polyéthylène glycol, et les silicones comportant des groupes hydroxyle. Les polyols sont présents en une concentration allant, de préférence, de 0,5 à 30 % et préférentiellement de 5 à 25 % du poids total de la composition.

- La composition de l'invention est notamment utilisable en application topique, en particulier dans les domaines cosmétique et dermatologique. Cette composition peut être plus ou moins fluide et avoir l'aspect d'une crème blanche ou colorée, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une pâte, d'une mousse.
- 30 La composition de l'invention peut être appliquée par voie topique, sur le visage, y compris autour des yeux, sur le corps ainsi que sur le cuir chevelu des êtres humains.



De façon connue, la composition de l'invention peut contenir également des additifs habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, tels que les actifs hydrophiles ou lipophiles autres que les actifs instables en milieu oxydant, les conservateurs, les antioxydants, les solvants, les charges, les absorbeurs d'odeur et les matières colorantes, dans la mesure où l'additif ne déstabilise pas l'actif présent dans la composition. Les quantités de ces différents additifs sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces additifs, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase huileuse ou dans la phase aqueuse.

Comme gélifiants hydrophiles, on peut citer en particulier les polymères carboxyvinyles (carbomer), les copolymères acryliques tels que les copolymères d'acrylates/alkylacrylates, les polyacrylamides, les polysaccharides, les gommes naturelles et les argiles, et comme gélifiants lipophiles, on peut citer les argiles modifiées comme les bentones, les sels métalliques d'acides gras, la silice hydrophobe et les polyéthylènes. On peut utiliser notamment comme gélifiants le produit vendu sous le nom de SEPIGEL 305 par la société SEPPIC (nom CTFA : polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/Laureth-7) et le produit vendu sous le nom de HOSTACERIN AMPS par la société HOECHST (nom CTFA : Ammonium polyacryldiméthyltauramide).

La composition de l'invention peut être utilisée dans toutes les applications des actifs instables décrits ci-dessus, et notamment pour nettoyer la peau et/ou pour la traiter, en particulier pour la tonifier, la régénérer, pour traiter les rides et/ou les ridules de la peau, pour éclaircir le teint, pour éliminer les taches pigmentaires de la peau, pour lutter contre les méfaits des rayonnements UV et/ou pour renforcer les tissus cutanés contre les agressions de l'environnement.

Aussi, la présente invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique de la composition selon l'invention pour nettoyer la peau et/ou pour traiter la peau et en particulier pour la tonifier, la régénérer, pour traiter les rides et/ou les ridules de la

peau, pour éclaircir le teint, pour éliminer les taches pigmentaires de la peau, pour lutter contre les méfaits des rayonnements UV et/ou pour renforcer les tissus cutanés contre les agressions de l'environnement.

L'invention a enfin pour objet un procédé cosmétique de nettoyage et/ou de traitement de la peau, qui consiste à appliquer sur la peau, y compris autour des yeux, une composition conforme à l'invention.

10 L'invention a aussi pour objet l'utilisation de la composition selon l'invention pour la fabrication d'une crème destinée à un traitement de la peau.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples donnés à titre illustratif et non limitatif. Les quantités y sont données en % en poids, sauf mention contraire.

#### Exemple 1 : Crème pour le visage (émulsion E/H)

##### *Phase huileuse :*

20	- Cyclométhicone	10	%
	- Phényltriméthicone (Dow Corning 556 Fluid)	4	%
	- Huile d'abricot	3	%
	- Silicone modifiée (exemple 3 du brevet US-5,412,004)	20	%
	(soit 6,6 % de matière active)		

##### *Phase aqueuse:*

	- Glycérine	23	%
	- Propylène glycol	6	%
	- Hydroxyde de sodium	1,8	%
30	- Acide citrique	1,2	%

- Acide ascorbique	5	%
- Eau permutée	qsp 100	%

L'émulsion est préparée par préparation des phases et introduction de la phase aqueuse dans la phase huileuse sous agitation à froid.

La composition obtenue se présente sous forme d'une crème appropriée pour le soin du visage, douce à l'application. Cette crème procure un éclat du teint immédiat et permet un lissage des imperfections.

10

Il a été observé une bonne stabilité de l'acide ascorbique dans l'émulsion et une bonne stabilité de l'émulsion elle-même.

#### Exemple 2 : Crème pour le visage (émulsion E/H)

##### *Phase huileuse :*

	- Diméthicone copolyol / Cyclométhicone (10/90) (DC-5225C)	20	%
	- Phényltriméthicone (Dow Corning 556 Fluid)	4	%
20	- Huile d'abricot	3	%
	- Nylon-12	5	%
	- Silicone modifiée (KSG 21 à 28 % de matière active)	5	%
	(soit 1,4 % de matière active)		

##### *Phase aqueuse:*

	- Glycérine	23	%
	- EDTA disodique	0,05	%
	- Propylène glycol	4	%
	- Hydroxyde de sodium	1,8	%
30	- Acide citrique	1,2	%

- Acide ascorbique	5	%
- Eau permutée	qsp 100	%

Mode opératoire : on prépare la phase huileuse, on mélange les constituants de la phase aqueuse en ajoutant en dernier le nylon, puis on émulsionne en versant la phase aqueuse dans la phase huileuse sous agitation.

La composition obtenue se présente sous forme d'une crème appropriée pour le soin du visage, douce à l'application. Cette crème procure un éclat du teint immédiat et permet un lissage des imperfections.

Il a été observé une bonne stabilité de l'acide ascorbique dans l'émulsion et une bonne stabilité de l'émulsion elle-même, même après centrifugation.

**Exemple comparatif** : la même émulsion que celle de l'exemple 2, mais ne contenant pas de KSG-21 se sépare en deux phases et se destabilise après centrifugation.

### 20 Exemple 3 : Crème pour le visage (émulsion E/H)

#### *Phase huileuse :*

- Diméthicone copolyol / Cyclométhicone (10/90) (DC-5225C)	20	%
- Phényltriméthicone (Dow Corning 556 Fluid)	4	%
- Huile d'abricot	3	%
- Isononanoate d'octyle	1,2	%
- Nylon-12	5	%
- Silicone modifiée (KSG 21 à 28 % de matière active)	3,75	%
(soit 1,4 % de matière active)		

30

#### *Phase aqueuse:*

- Glycérine	23	%
-------------	----	---

- EDTA disodique	0,05 %
- Propylène glycol	4 %
- Hydroxyde de sodium	1,8 %
- Acide citrique	1,2 %
- Acide ascorbique	5 %
- Eau permutée	qsp 100 %

L'émulsion est préparée selon le même procédé que dans l'exemple 2.

- 10 L'émulsion obtenue est stable, et est apte à procurer l'éclat du teint et à lisser les imperfections de la peau.

## REVENDICATIONS

1. Composition contenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un actif instable en milieu oxydant et une phase huileuse comprenant des particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné, la dite composition n'étant pas une émulsion triple H/E/H ou E/H/E.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que  
10 l'organopolysiloxane élastomère comporte au moins un groupement oxyéthyléné.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'organopolysiloxane élastomère ne comporte que des groupements oxyéthylénés comme groupements oxyalkylénés.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'organopolysiloxane élastomère est obtenu par réaction d'addition et de réticulation en milieu non aqueux, en présence d'un catalyseur, d'au moins :  
20 - un premier organopolysiloxane (i) ayant au moins deux groupements vinyliques en position  $\alpha$ - $\omega$  de la chaîne siliconée par molécule ; et  
- un second organopolysiloxane (ii) ayant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium par molécule et au moins un groupement oxyalkyléné.
5. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le premier organopolysiloxane (i) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes.
6. Composition selon l'une des revendications 4 à 5, caractérisée en ce que le premier organopolysiloxane (i) est un  $\alpha$ - $\omega$ -diméthylvinyl polydiméthylsiloxane.
- 30 7. Composition selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que le second organopolysiloxane (ii) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes

comportant un ou plusieurs atomes d'hydrogène et un ou plusieurs groupements oxyalkylénés liés à un atome de silicium via un radical alkylène ayant de 1 à 22 atomes de carbone.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules d'organopolysiloxane sont sous forme d'un gel obtenu selon les étapes suivantes :

- (a) mélange du premier et second organopolysiloxanes (i) et (ii) ;
- (b) ajout de la phase huileuse au mélange de l'étape (a) ;
- 10 - (c) polymérisation du premier et second organopolysiloxanes (i) et (ii) en phase huileuse en présence d'un catalyseur de platine.

9. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le gel a un module de rigidité  $G^*_{\text{plateau}}$  mesuré à 1 Hz, défini comme suit :  $800 \text{ Pa} < G^*_{\text{plateau}} < 2\,500 \text{ Pa}$  avec  $\delta_{\text{plateau}}$  voisin de  $10^\circ$ ,  $\delta_{\text{plateau}}$  représentant l'élasticité.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules d'organosiloxane élastomère ont une taille allant de 3 à 200  $\mu\text{m}$  et de préférence de 3 à 50  $\mu\text{m}$ .

20

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'organopolysiloxane élastomère représente de 0,1 à 33 % de matière active en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase huileuse contient une ou plusieurs huiles liquides hydrocarbonées et/ou de silicone.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, au moins un corps gras choisi parmi les huiles volatiles ou non, les cires, les gommes et les corps gras pâteux, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, et leurs mélanges.

30

14. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la quantité de corps gras va de 1 à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition.
15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une phase aqueuse représentant de 1 à 75 % et mieux de 20 à 70 % du poids total de la composition.
- 10 16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'actif instable en milieu oxydant est choisi parmi les vitamines, l'urée, la rutine, les enzymes, les caroténoïdes, les extraits naturels, les acides gras polyinsaturés et leurs mélanges.
17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'actif instable en milieu oxydant est choisi parmi la vitamine C, la vitamine A, les carotènes et leurs mélanges.
18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce  
20 qu'elle comprend, en outre, au moins un composé choisi parmi les agents séquestrant les métaux, les métabisulfites et les polyols.
19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue un produit anhydre ou une émulsion.
20. Utilisation cosmétique de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, pour nettoyer la peau et/ou pour traiter la peau et en particulier pour la tonifier, la régénérer, pour traiter les rides et/ou les ridules de la peau, pour éclaircir le teint, pour éliminer les taches pigmentaires de la peau, pour  
30 lutter contre les méfaits des rayonnements UV et/ou pour renforcer les tissus cutanés contre les agressions de l'environnement.



21. Procédé cosmétique de nettoyage et/ou de traitement de la peau, qui consiste à appliquer sur la peau, y compris autour des yeux, une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.
22. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, pour la fabrication d'une crème destinée à un traitement de la peau.
23. Utilisation de particules d'organopolysiloxane élastomère solide réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné, pour la stabilisation d'un actif instable en milieu oxydant.
24. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les particules d'organopolysiloxane élastomère sont obtenues selon l'une des revendications 4 à 8.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ational Application No

PCT/FR 00/00705

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 599 533 A (STEPNIEWSKI GEORGE J ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) ---	
A	EP 0 893 467 A (DOW CORNING) 27 January 1999 (1999-01-27) ---	
A	EP 0 295 886 A (TORAY SILICONE CO) 21 December 1988 (1988-12-21) ---	
A	EP 0 706 789 A (OREAL) 17 April 1996 (1996-04-17) ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 April 1999 (1999-04-30) & JP 11 021227 A (KOSE CORP), 26 January 1999 (1999-01-26) abstract --- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2000

Date of mailing of the international search report

26/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/00705

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 501 791 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 2 September 1992 (1992-09-02) -----</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00705

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5599533 A	04-02-1997	AU 706178 B AU 3462595 A CA 2197320 A CN 1169109 A EP 0813403 A JP 9511763 T WO 9618374 A	10-06-1999 03-07-1996 20-06-1996 31-12-1997 29-12-1997 25-11-1997 20-06-1996
EP 0893467 A	27-01-1999	US 5939478 A JP 11193331 A	17-08-1999 21-07-1999
EP 0295886 A	21-12-1988	JP 4066446 B JP 63313710 A CA 1319306 A DE 3867329 A	23-10-1992 21-12-1988 22-06-1993 13-02-1992
EP 0706789 A	17-04-1996	FR 2725366 A US 5902592 A	12-04-1996 11-05-1999
JP 11021227 A	26-01-1999	NONE	
EP 0501791 A	02-09-1992	JP 2631772 B JP 4272932 A DE 69215126 D DE 69215126 T US 5236986 A	16-07-1997 29-09-1992 19-12-1996 13-03-1997 17-08-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De .de Internationale No

PCT/FR 00/00705

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 599 533 A (STEPNIEWSKI GEORGE J ET AL) 4 février 1997 (1997-02-04) ---	
A	EP 0 893 467 A (DOW CORNING) 27 janvier 1999 (1999-01-27) ---	
A	EP 0 295 886 A (TORAY SILICONE CO) 21 décembre 1988 (1988-12-21) ---	
A	EP 0 706 789 A (OREAL) 17 avril 1996 (1996-04-17) ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 avril 1999 (1999-04-30) & JP 11 021227 A (KOSE CORP), 26 janvier 1999 (1999-01-26) abrégé ---	
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HW Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De . . . . . de Internationale No

PCT/FR 00/00705

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 501 791 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 2 septembre 1992 (1992-09-02) -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document internationale No

PCT/FR 00/00705

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5599533 A	04-02-1997	AU 706178 B AU 3462595 A CA 2197320 A CN 1169109 A EP 0813403 A JP 9511763 T WO 9618374 A	10-06-1999 03-07-1996 20-06-1996 31-12-1997 29-12-1997 25-11-1997 20-06-1996
EP 0893467 A	27-01-1999	US 5939478 A JP 11193331 A	17-08-1999 21-07-1999
EP 0295886 A	21-12-1988	JP 4066446 B JP 63313710 A CA 1319306 A DE 3867329 A	23-10-1992 21-12-1988 22-06-1993 13-02-1992
EP 0706789 A	17-04-1996	FR 2725366 A US 5902592 A	12-04-1996 11-05-1999
JP 11021227 A	26-01-1999	AUCUN	
EP 0501791 A	02-09-1992	JP 2631772 B JP 4272932 A DE 69215126 D DE 69215126 T US 5236986 A	16-07-1997 29-09-1992 19-12-1996 13-03-1997 17-08-1993